

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-287091

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D 3/56			C 2 5 D 3/56	A
5/30			5/30	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-98560

(22) 出願日 平成8年(1996)4月19日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 大河内 智

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 牧野 浩

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

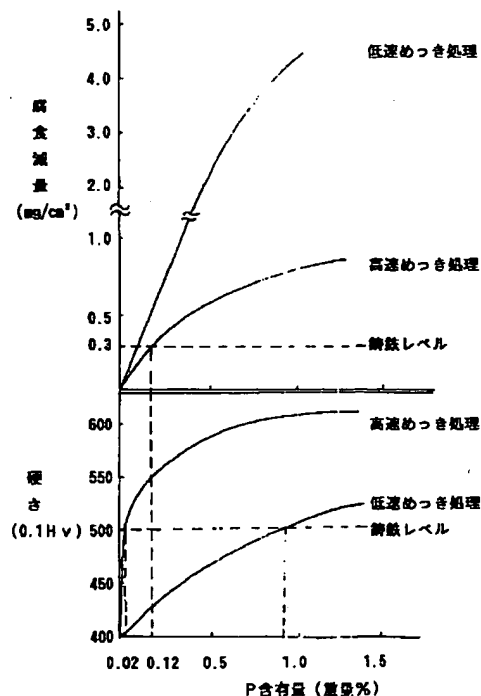
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性及び耐食性に優れたFe-Pめっき皮膜を有するアルミニウム合金材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Fe-Pめっき皮膜をもつAl合金材の耐摩耗性及び耐食性の両方を向上させる。

【解決手段】 形成されるFe-Pめっき皮膜の組成がFe-0.02~0.12重量%Pとなる組成のめっき液中にて、Al又はAl合金よりなる基材を陰極電流密度が60A/dm<sup>2</sup>以上の条件で高速めっき処理する。めっき速度が大きくなるほど形成されるFe-Pめっき皮膜の硬さが向上するため、P含有量を少なくすることで耐摩耗性及び耐食性の両方が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム又はアルミニウム合金からなる基材と、該基材表面に形成されたFe-Pめっき皮膜とからなり、該Fe-Pめっき皮膜の硬さは0.1H<sub>v</sub>500以上であり該Fe-Pめっき皮膜中のリン(P)の含有量は0.02~0.12重量%であることを特徴とする耐摩耗性及び耐食性に優れたアルミニウム合金材。

【請求項2】 形成されるFe-Pめっき皮膜の組成がFe-0.02~0.12重量%Pとなる組成のめっき液中にてアルミニウム又はアルミニウム合金よりなる基材を陰極電流密度が60A/dm<sup>2</sup>以上の条件で高速めっき処理することにより該基材表面に耐摩耗性及び耐食性に優れためっき皮膜を形成することを特徴とする耐摩耗性及び耐食性に優れたFe-Pめっき皮膜を有するアルミニウム合金材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐摩耗性及び耐食性の両方に優れたFe-Pめっき皮膜を有するアルミニウム合金材（以下、Al合金材という）と、その製造方法に関する。本発明のAl合金材は、自動車エンジンのシリンダブロックなどに好適に用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】Al又はAl合金からなるAl合金材は、優れた耐食性と意匠性を有し、しかも軽量であることから家電製品や建材など幅広い分野で用いられている。また最近では公害防止及び省資源の観点から、燃費の向上を目的として自動車の軽量化が要望され、鉄からAlへの材料の転換が活発に行われている。

【0003】例えば自動車エンジンのシリンダブロックやピストンなどは、その材質を鋳鉄からダイカスト合金、Al-Si合金などのAl合金に代えることで軽量化が図られている。そしてAl合金材だけでは要求性能を満足できない場合には、塗装やめっきなどの表面処理を施すことが行われている。例えば摺動部材に施す表面処理の一つとして、摺動部材にめっき処理を施し表面にFe-Pめっき皮膜を形成することが知られ、このFe-Pめっき皮膜により耐摩耗性が向上することが知られている。

【0004】また特開平4-160180号公報には、Fe水酸化物を1%以上含有するめっき皮膜をもつAl合金材が開示され、その実施例にはFe-Pめっき皮膜も例示されている。この公報に記載のAl合金材によれば、塗膜の密着性が向上し、かつプレス成形性に優れている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが従来のFe-Pめっき皮膜をもつAl合金材では、耐摩耗性には優れたものの耐食性に劣るという不具合があり、シリンダブ

ロックなどの耐摩耗性と耐食性の両性能が要求される摺動部材には適用できないという問題があった。つまり従来のFe-Pめっき処理の場合には、Fe-Pめっき皮膜の硬さを増大させるために、Fe-Pめっき皮膜中のP含有量を0.1~20重量%程度としていた。例えばFe-Pめっき皮膜の硬さを0.1H<sub>v</sub>500以上とするには、0.9重量%以上のP含有量が必要であった。なお0.1H<sub>v</sub>500以上とは、0.1kg荷重による測定におけるビッカース硬さ(H<sub>v</sub>)が500以上であることを意味している。

【0006】ところがFe-Pめっき皮膜においては、P含有量が増大するにつれて硬さが上昇するため耐摩耗性は向上するものの、腐食量も増大して耐食性が低下するという不具合があり、耐摩耗性と耐食性の両方を満足させることは困難であった。例えば上記のようにP含有量を0.9重量%以上とすればFe-Pめっき皮膜の硬さは0.1H<sub>v</sub>500以上となるが、図1にも示すように、1重量%塩酸水溶液からなる腐食液に30分浸漬した場合の腐食減量が約4mg/cm<sup>2</sup>以上となり、鋳鉄(FC230)の腐食減量の約10倍以上となって耐食性が著しく低下する。また腐食減量を鋳鉄程度以下とするにはP含有量を0.1重量%以下とする必要があり、これでは高々0.1H<sub>v</sub>400程度の硬さしか得られず耐摩耗性が著しく低下する。

【0007】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、Fe-Pめっき皮膜をもつAl合金材の耐摩耗性と耐食性の両方を向上させることを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する請求項1に記載の耐摩耗性及び耐食性に優れたAl合金材の特徴は、Al又はAl合金からなる基材と、基材表面に形成されたFe-Pめっき皮膜とからなり、Fe-Pめっき皮膜の硬さは0.1H<sub>v</sub>500以上でありFe-Pめっき皮膜中のPの含有量は0.02~0.12重量%であることにある。

【0009】また上記耐摩耗性及び耐食性に優れたAl合金材を製造できる請求項2に記載の製造方法は、形成されるFe-Pめっき皮膜の組成がFe-0.02~0.12重量%Pとなる組成のめっき液中にてAl又はAl合金よりなる基材を陰極電流密度が60A/dm<sup>2</sup>以上の条件で高速めっき処理することにより基材表面に耐摩耗性及び耐食性に優れためっき皮膜を形成することにある。

## 【0010】

【発明の実施の形態】基材としては、金属Al、Al-Mn系合金、Al-Si系合金、Al-Mg系合金、Al-Cu-Mg系合金、Al-Mg-Si系合金、Al-Zn-Mg系合金、Al-Cu-Mg-Si系合金などAl又は各種Al合金が利用できる。

【0011】またFe-Pめっき皮膜の厚さは特に制限

されず、数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ の範囲など、従来と同様の厚さとすることができる。またFe-Pめっき皮膜は、FeとPの2成分から構成されていてもよいし、他の元素が含まれていてもよい。本発明のAl合金材の最大の特徴は、Fe-Pめっき皮膜の硬さが $0.1\text{H}_v500$ 以上であり、かつFe-Pめっき皮膜中のPの含有量が $0.02\sim0.12$ 重量%としたところにある。この二つの条件を満足することにより、耐摩耗性と耐食性の両性能に優れたAl合金材となる。つまり、Fe-Pめっき皮膜の硬さが $0.1\text{H}_v500$ より低いと、従来用いられている材料である鋳鉄(FC230)に比べて耐摩耗性が低下する。またFe-Pめっき皮膜中のPの含有量が $0.02$ 重量%より少なくても、Fe-Pめっき皮膜の硬さが $0.1\text{H}_v500$ より低くなり耐摩耗性が低下する。そしてFe-Pめっき皮膜中のPの含有量が $0.12$ 重量%を超えると、耐食性が鋳鉄の耐食性以下に低下する。

【0012】本発明者らは、鋭意研究の結果、めっき速度(めっき皮膜析出速度)が大きくなるほど形成されるFe-Pめっき皮膜の硬さが向上することを発見した。そして、この特性はFe-Pめっき皮膜中のP含有量が少ない範囲であっても発現することを見出して本発明を完成したものである。すなわちAl又はAl合金よりなる基材を、形成されるFe-Pめっき皮膜の組成がFe- $0.02\sim0.12$ 重量%Pとなる組成のめっき液中にて、陰極電流密度が $60\text{A}/\text{dm}^2$ 以上の条件で高速めっき処理することにより、形成されるFe-Pめっき皮膜の硬さが $0.1\text{H}_v500$ より高くなって鋳鉄より高い耐摩耗性が得られ、かつ耐食性を鋳鉄以上とすることができる。

【0013】陰極電流密度が $60\text{A}/\text{dm}^2$ より小さくなると、めっき速度が低下するため、形成されるFe-Pめっき皮膜の硬さが $0.1\text{H}_v500$ より低くなり耐摩耗性が低下する。なお、陰極近傍のめっき液の流速が $20\text{cm}/\text{秒}$ より大きくなるような循環めっき液中にてめっき処理することが望ましい。めっき液の流速が $20\text{cm}/\text{秒}$ より遅くなると、イオン供給量の不足によりめっき皮膜の析出速度が低下して、形成されるFe-Pめっき皮膜の硬さが $0.1\text{H}_v500$ より低くなる場合がある。

【0014】また、めっき液の組成が、形成されるFe-Pめっき皮膜の組成がFe- $0.02$ 重量%PよりP含有量が少なくなるような組成であると、形成されるFe-Pめっき皮膜の硬さが $0.1\text{H}_v500$ より低くなって耐摩耗性が低下し、形成されるFe-Pめっき皮膜の組成がFe- $0.12$ 重量%PよりP含有量が多くなるような組成であると、形成されるFe-Pめっき皮膜の耐摩耗性が鋳鉄以下になってしまう。

【0015】このような組成のFe-Pめっき皮膜を形成するためのめっき液の組成としては、硫酸第2鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )を $350\sim550\text{g}/\text{リットル}$ 、及び亜リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )を $0.05\sim0.15\text{g}/\text{リットル}$ 含むものが好適である。

【0016】

【実施例】以下、試験例により本発明を具体的に説明する。基材としてのAl-Cu-Si合金(Al- $2.0\sim4.0\%$ Cu- $5.0\sim7.0\%$ Si)からなる試験片を用意し、この試験片を陰極とするとともに陽極に純Fe板( $99.9\%$ )を用いて、硫酸第2鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )を $400\text{g}/\text{リットル}$ 及び亜リン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )を $0.1\text{g}/\text{リットル}$ 含むめっき液中で電気めっきを行った。このめっき液組成で得られるFe-Pめっき皮膜の組成は、Fe- $0.1$ 重量%Pである。

【0017】このとき、陰極電流密度を $10\text{A}/\text{dm}^2$ から $80\text{A}/\text{dm}^2$ まで変化させてそれぞれの陰極電流密度に応じたFe-Pめっき皮膜を形成した。なお、陰極近傍のめっき液の流速が $20\text{cm}/\text{秒}$ となるようにめっき液を循環させながらめっきを行った。そして、形成されたそれぞれのFe-Pめっき皮膜の硬さ( $0.1\text{H}_v$ )を測定し、結果を図2に示す。

【0018】図2より、Fe-Pめっき皮膜の硬さは陰極電流密度が高くなるにつれて、つまりFe-Pめっき皮膜の析出速度が大きくなるにつれて増大していることがわかる。また、一般の鋳鉄の硬さは $0.1\text{H}_v500$ 程度であるので、鋳鉄以上の硬さのFe-Pめっき皮膜を形成するためには、陰極電流密度を $60\text{A}/\text{dm}^2$ 以上とすればよいことがわかる。

【0019】次に、硫酸第2鉄と亜リン酸の濃度が種々異なる複数種類のめっき液を用意し、陰極電流密度を $60\text{A}/\text{dm}^2$ 一定とし、陰極近傍のめっき液の流速が $20\text{cm}/\text{秒}$ となるようにめっき液を循環させながら、上記と同様の試験片表面にめっきを行った。このときの試験片表面へのFe-Pめっき皮膜の析出速度は $12\mu\text{m}/\text{分}$ であり、高速めっき処理である。

【0020】一方、同様の硫酸第2鉄と亜リン酸の濃度が種々異なる複数種類のめっき液を用意し、陰極電流密度を $5\text{A}/\text{dm}^2$ 一定とし、陰極近傍のめっき液の流速が $2\text{cm}/\text{秒}$ となるようにめっき液を循環させながら、上記と同様の試験片表面にめっきを行った。このときの陰極表面への析出速度は $1\mu\text{m}/\text{分}$ であり、従来行われている低速めっき処理である。

【0021】そして得られたそれぞれのFe-Pめっき皮膜のビッカース硬さを測定するとともに、 $1$ 重量%塩酸水溶液中に室温で $30$ 分間浸漬したときの腐食減量を測定し、それぞれのFe-Pめっき皮膜中のP含有量を横軸として結果を図1に示す。図1より、Fe-Pめっき皮膜中のP含有量が増えるにつれて硬さが向上するものの、腐食減量も増大し耐食性が低下していることがわかる。また本発明の高速めっき処理によれば、従来の低速めっき処理の場合に比べてFe-Pめっき皮膜の硬さ

が向上するとともに、腐食減量が低いことも明らかである。

【0022】ところで鋳鉄(FC230)を基準とすれば、その硬さは0.1HV 500であり、1重量%塩酸水溶液中に30分間浸漬したときの腐食減量は0.3mg/cm<sup>2</sup>である。したがって図1より、従来の低速めっき処理の場合には、硬さを鋳鉄以上とするためにはP含有量が0.9重量%以上となる組成のめっき液を用いる必要がある。しかし形成されたFe-Pめっき皮膜では、腐食減量が4mg/cm<sup>2</sup>を超えてしまい、耐食性が著しく低下することがわかる。

【0023】一方、本発明の高速めっき処理によれば、Fe-Pめっき皮膜中のP含有量が0.02~0.12重量%となる組成のめっき液を用いることにより、鋳鉄以上の硬さと耐食性をもつFe-Pめっき皮膜が形成できることが明らかである。

【0024】

【発明の効果】すなわち本発明のFe-Pめっき皮膜を有するAl合金材によれば、Fe-Pめっき皮膜は鋳鉄以上の耐食性を備えるとともに、鋳鉄以上の硬さを有し

耐摩耗性にも優れている。したがって摺動部材としてきわめて有用である。また本発明の製造方法によれば、上記両性能に優れたAl合金材を容易にかつ安定して製造できるとともに、高速めっき処理であるためめっき時間を短縮でき工数が低減される。

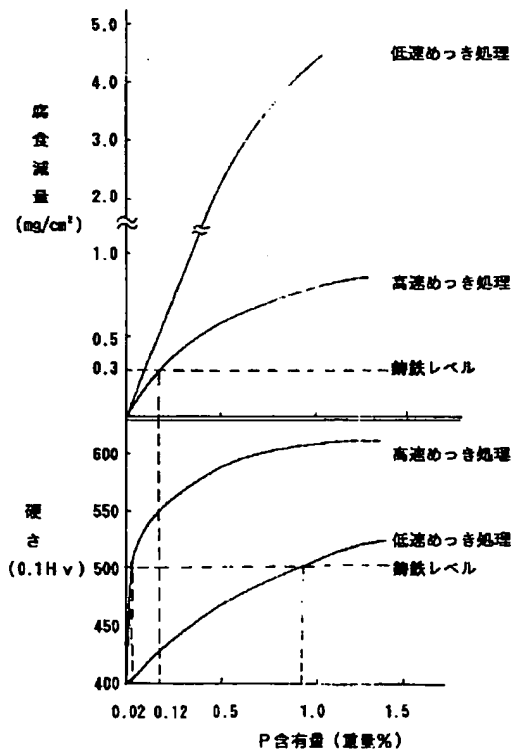
【0025】さらに本発明の製造方法では、めっき液中の亜リン酸濃度を従来に比べて低くできるため、めっき液中におけるFe<sup>3+</sup>イオンとPO<sub>3</sub><sup>4-</sup>イオンとの反応が抑制され、この反応生成物である沈殿物の生成が抑制される。したがって本発明の製造方法によれば、この沈殿物がめっき皮膜中に取り込まれることによるめっき皮膜品質の低下を抑制でき、かつ沈殿量の減少によりめっき液の管理工数を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Fe-Pめっき皮膜中のP含有量と、Fe-Pめっき皮膜の硬さ及び腐食減量との関係を示すグラフである。

【図2】陰極電流密度と形成されるFe-Pめっき皮膜硬さとの関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】

